ZUM THERMISCHEN VERHALTEN VON ACETYLEN-VERBINDUNGEN

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

Dipl.Chem. Werner Saar

Referent: Prof.Dr. S.Skraup

Würzburg 1955

Tag der mündl. Prüfung:

25. Feb. 1955

Angeregt durch vorausgegangene Arbeiten [1], in denen beim Überhitzen von Glyceriden polymere Propargylester bzw. die isomeren Allenolester vorgelegen haben konnten, untersuchten wir in der vorliegenden Arbeit das thermische Verhalten derartiger Acetylenverbindungen, insbesondere das der Propargylester der Benzoe-, Salicyl-, Chinaldin-, Butter- und p-Chlorzimtsäure. Diese Säuren hatten sich bei ÜLZMANN [2] als besonders wirksam erwiesen, um eine Abhängigkeit des Verlaufes der thermischen Reaktion vom Säurerest der Ester erkennen zu können.

Bei Vorproben, die auf dem Blockapparat zur Bestimmung des Explosionspunktes durchgeführt wurden, verkohlte das Material oberhalb einer für den betreffenden Ester charakteristischen Zersetzungstemperatur, die bei unseren Estern zwischen 200° und 230° lagen. Über die zunächst in diesem Bereich vorgenommenen Untersuchungen wird am Schluss eingehender berichtet. Es fanden hier in einem sehr engen Temperaturbereich Krackreaktionen unter Säure- und Kohlendioxydabspaltung statt.

Im Phenylacetylen und im p-Methoxyphenylacetylen fanden wir Substanzen, bei denen sich dagegen die Zunahme des durchschnittlichen Polymerisationsgrades zeitlich gut verfolgen liess. Krackzersetzungen traten hier nicht auf.

Es zeigte sich aber, dass auch die Propargylester in einem ca. 10-20° unter den Zersetzungstemperaturen liegenden Bereich nach <u>längerem</u> Erhitzen eine nennenswerte Polymerisation erleiden, ohne dass hierbei schon Abspaltung von Kohlendioxyd eintrat. Wir konnten so von den Estern der Benzoe-, Salicyl- und Buttersäure, sowie beim Benzoesäure-1-methylpropargylester ätherlösliche Polyester vom durchschnittlichen Polymerisationsgrad 3 iso-

---

1) HEDLER Dissertation Würzburg 1952
REHEUSSER Dissertation Würzburg 1954
2) ULZMANN Dissertation Würzburg 1950

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

lieren ; höherpolymerisierte Produkte waren nur in Benzol oder Pyridin löslich ; monomerer Ester wurde als Silber=verbindung entfernt.

Das verhältnismässig starke Vorwiegen gerade trimerer Produkte legte den Gedanken nahe, in ihnen aromatische Verbindungen zu sehen. Bromverbrauch und Oxydationsver=suche bewiesen jedoch den stark ungesättigten Charakter unseres Polymerisationsgemisches. Wir fanden nach der Oxy=dation der Polypropargylester der Benzoe- und der Butter=säure mit azetonischer Permanganatlösung ausser den Säure=komponenten nur Ameisen- und Glykolsäure und im Falle des Benzoesäureesters seltsamerweise Benzoesäuremethylester, der durch Decarboxylierung von O-Benzoylglykolsäure beim Vorhandensein von Braunstein entstanden war, wie wir durch Modellversuche mit dem Kaliumsalz der O-Benzoylglykolsäure nachweisen konnten.

Merkwürdigerweise ist die Additionsfähigkeit für Brom trotz längerer Einwirkung sehr gering. Sie bleibt jedoch bei einem charakteristischen Wert stehen. So nehmen zum Beispiel der Benzoesäurepolyester wie auch der hieraus isolierte Polyalkohol nur zwei Bromatome auf das drei- bis vier-fache Molekulargewicht des Monomeren auf. Da je=doch unter gleichen Bedingungen schon die monomeren Ester nicht die stöchiometrische Menge Brom addieren, lassen sich hieraus keine weiteren Folgerungen ziehen.

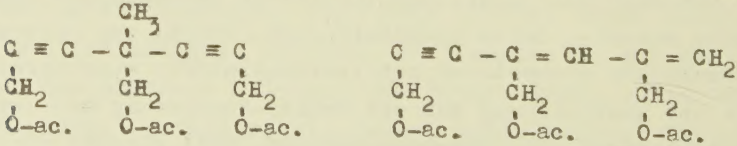
Die nach der Verseifung isolierten Polyalkohole sind teils wasser-, teils pyridinlöslich. Obwohl ihr aktiver Wasserstoff nachweisbar ist (Zerewitinoff), widerstreben sie der Acetylierung bei der Verley-Bestimmung und der Benzoylierung nach Schotten-Baumann. Hier konnten wir nur ein partiell benzoyliertes benzollösliches Produkt nachweisen.

Um diese für eine weitere Untersuchung störenden Eigenschaften auszuschalten, hydrierten wir das Polymerisationsgemisch des Buttersäurepropargylesters katalytisch unter Verwendung von Platin. Die Wasserstoffaufnahme erreichte hier beim durchschnittlichen Polymerisationsgrad 3 ca. 80 % des für ein Dienin berechneten Wertes. Das aus diesem Material durch Verseifung isolierbare wasserlösliche Polyalkoholgemisch war wieder veresterbar und addierte kein Brom mehr. Es diente als Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen.

Durch Oxydation mit Salpetersäure erhielten wir hieraus ein Säuregemisch, dessen Äquivalent dem der Polyacrylsäure entsprach, wodurch bewiesen war, dass die primären Alkoholgruppen sich quantitativ in Carboxylgruppen überführen liessen und demnach die Polymerisation nur zwischen den zweiten und dritten Kohlenstoffatomen des Propargylrestes eingetreten sein konnte.

Um die weitere Verfolgung unserer Feststellungen zu erleichtern, bringen wir die am Schluss erhaltenen Ergebnisse in den folgenden Formulierungen vorweg.

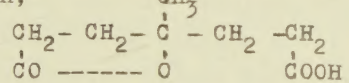
Den trimeren Polyesteranteilen ist vorwiegend die Struktur (I) zuzuordnen. Daneben findet auch die normale Kopf-Schwanz-Polymerisation statt, die zum Produkt (II) führt.



Beide Formeln lassen sich durch Addition eines dritten Estermoleküles an das sicher primär gebildete Vinylacetylenderivat herleiten.

Der Weg, der uns zum Erkennen der Struktur des Trimerisates führte, ging von den hydrierten Polysäuren aus und beruhte durchwegs auf bekannten Reaktionen.

Aus der glatten Anhydridbildung des Säuregemisches - im wesentlichen also der Tricarbonsäuren - lässt sich nach BLANC [3] auf Glutar- oder Bernsteinsäurestellung zweier Carboxylgruppen zueinander schliessen. Eine Entscheidung hierüber lässt die von WINDAUS und KLANHARDT [4] beschriebene Reaktion der Silbersalze mit Jod zu. Wir fanden nach der entsprechenden Umsetzung unserer Silbersalze ausser beträchtlichen Mengen unveränderter Säuren ein Gemisch von verseifbaren Neutralstoffen , die sowohl Ester als auch Lactone sein konnten, und ein ätherlösliches Gemisch von Lactonsäuren, deren beide Äquivalente (gef. 178 und 90) bei direkter Neutralisation und bei der Verseifungsneutralisation sie als solche erkennen liessen. Diese Äquivalente entsprachen recht genau denen der aus dem Trimerisationsgemisch unseres Esters entstandenen Lactonsäure (Äqu.ber. 172 u. 86). Für zwei Carboxylgruppen war somit zueinander die Glutarsäurestellung erwiesen. Da nach WINDAUS und KLANHARDT an einem tertiären Kohlenstoffatom stehende Carboxylgruppen besonders leicht in ein Lacton zu überführen sind, erkennt man, dass die zur Struktur (I) gehörende Lactonsäure nur folgende Formel haben kann,



während bei der Struktur (II) bei der Lactonbildung mehrere Produkte auftreten können.

Nach kräftiger Reduktion unseres Lactonsäuregemisches mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Bombenrohr erhielten wir ein Dicarbonsäuregemisch, dessen Äquivalent von 82 (ber. 87)

---

3) BLANC Bull. (IV) 3 / 779 (1908)
4) WINDAUS und KLANHARDT B. 54 / 584 (1921)
B. 55 /3981 (1922)

dem der zu erwartenden Dicarbonsäuren mit acht Kohlenstoffatomen weitgehend entsprach.

Diese Dicarbonsäuren wurden erneut zur Bestimmung der Stellung der restlichen beiden Carboxylgruppen zueinander nach BLANC mit Essigsäureanhydrid eingedampft und bis 260° erhitzt. Erst bei hohen Temperaturen (etwa ab 230°) trat eine Kohlendioxydentwicklung und die Bildung von cyclischen Ketonen auf, die als p-Nitrophenylhydrazone isoliert wurden. Da nur Adipin- und Pimelinsäuren glatt diese Reaktion geben, mussten hier Cyclopentanone oder Cyclohexanone mit insgesamt sieben Kohlenstoffatomen vorliegen, was durch eine Stickstoffbestimmung des p-Nitrophenylhydrazons bestätigt werden konnte.

Von den sechs möglichen Dimethylcyclopentanonen, den beiden Äthylcyclopentanonen und den drei Methylcyclohexanonen lassen sich nur drei von Polymerisationsprodukten herleiten, an denen die Polymerisation am zweiten und dritten Kohlenstoffatom des Propargylrestes stattgefunden hat. Es sind dies : 1-Äthylcyclopentanon-(2)
1-Methylcyclohexanon-(2)
1-Methylcyclohexanon-(4),
die sich von der 1-Äthyladipinsäure, der 2-Methyl- und der 4-Methylpimelinsäure herleiten lassen.

Vom 1-Methylcyclohexanon-(2), vom 1-Methylcyclohexanon-(4) und von unserem Keton stellten wir die p-Nitrophenylhydrazone dar und verglichen diese mittels Mischschmelzpunkte miteinander. Während Gemische zweier derartiger p-Nitrophenylhydrazone beim Mischungsverhältnis 1 : 1 eine starke Depression von ca. 30° aufweisen, betrug die Depression beim Gemisch des p-Nitrophenylhydrazons unseres Ketons mit dem des 1-Methylcyclohexanons-(4) nur 5°, wodurch als gesichert angesehen werden kann, dass unser Ketongemisch zu ca. 75 % aus dem 1-Methylcyclohexanon-(4) besteht, das sich von dem vorweg erwähnten Trimerisationsprodukt (I) herleitet.

Ausser dem Ketongemisch fanden wir bei der BLANC'schen Reaktion unserer Dicarbonsäuren zurückgebliebene Anhydride, die sich von den Teilen des Trimerisates (II) herleiten lassen, in denen nach der Oxydation die Lactonbildung an einer der aussenstehenden Carboxylgruppen stattfand.

Während wir bisher Produkte beschrieben, die durch Polymerisation bei Temperaturen erhalten wurden, die ca. 10-20° unter der für jeden Ester spezifischen Zersetzungstemperatur lagen und in ihren ätherlöslichen Anteilen reine Polyester waren, müssen wir auch die erwähnen, die beim Erhitzen auf die Zersetzungstemperatur entstanden.

Die Temperaturen, oberhalb denen sich die Ester unter Kohlendioxydentwicklung zersetzen stufen sich wie folgt ab:

Salicylsäurepropargylester	ca 200°
Chinaldinsäurepropargylester	210°
p-Chlorzimtsäurepropargylester	225°
Benzoesäurepropargylester	230°

Beim Erhitzen auf diese Temperaturen polymerisieren sich die Propargylester zu Stoffen, die im gleichen Temperaturbereich - ähnlich der Krafft'schen Spaltung - Säuremoleküle und diese wiederum mehr oder weniger Kohlendioxyd abspalten. Lösungsmittel - etwa Chinolin - beeinflussen dies nicht.

Selbst die hochkondensierten völlig unlöslichen Systeme verlieren den Charakter eines Polyesters nicht vollkommen, wie wir durch Alkalischmelze eines aus dem Salicylsäurepropargylester gewonnenen Materials beweisen konnten. Hierbei gelang es, aus dem spröden, kohligen Polymerisat eine beträchtliche Menge Phenol zu isolieren.